

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07277880 A**

(43) Date of publication of application: **24 . 10 . 95**

(51) Int. Cl

**C30B 17/00**  
**C30B 29/22**  
**G02F 1/35**  
**H01S 3/109**

(21) Application number: **06067072**

(22) Date of filing: **05 . 04 . 94**

(71) Applicant: **HITACHI METALS LTD**

(72) Inventor: **FURUKAWA YASUNORI**  
**SATO MASAZUMI**

(54) **OXID SINGLE CRYSTAL AND ITS PRODUCTION**

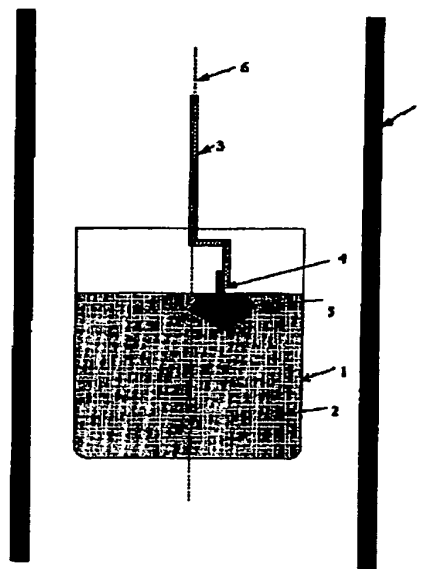
transparent and is free from voids and hopper growth, etc., is thus obt'd.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

**PURPOSE:** To prevent generation of crystal defects and to stably obtain a large- sized crystal having high quality by forming the rotating loci of a seed crystal to a concentric form without aligning the loci to the central axis of a crucible, thereby allowing the crystal itself to stir a melt and to grow.

**CONSTITUTION:** A powder mixture composed of, for example,  $B_2O_3$  and  $LiCO_3$  is put into a heated platinum crucible 1 and the melt 2 is formed. The melt is held at 905°C and is stirred by a platinum paddle, by which the melt is homogenized in a method for producing an oxide single crystal by a high-temp. soln. top seeding method or kyropoulus method. The crystal growth temp. is brought down to 855°C and the seed crystal 4 having its main axis at a  $\langle 0011 \rangle$  axis is brought into contact with the melt. A revolving central shaft 6 is rotated at about 10rpm and the crystal 5 is not held in always the specified position in the platinum crucible 1 by using a crank type seed holder 3 in such a manner that the rotating loci of the seed crystal 4 is deviated by 0.5 to 2.5cm from the central axis 6 of the crucible. The temp. of the melt 2 is slowly cooled at about 0.3°C/day and is allowed to grow for about 7 days in a gaseous  $N_2$  atmosphere. The LBO single crystal which is



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-277880

(43) 公開日 平成7年(1995)10月24日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 17/00				
	29/22	C 8216-4G		
G 0 2 F 1/35	5 0 5			
H 0 1 S 3/109				

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-67072

(22) 出願日 平成6年(1994)4月5日

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 古川 保典

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 佐藤 正純

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

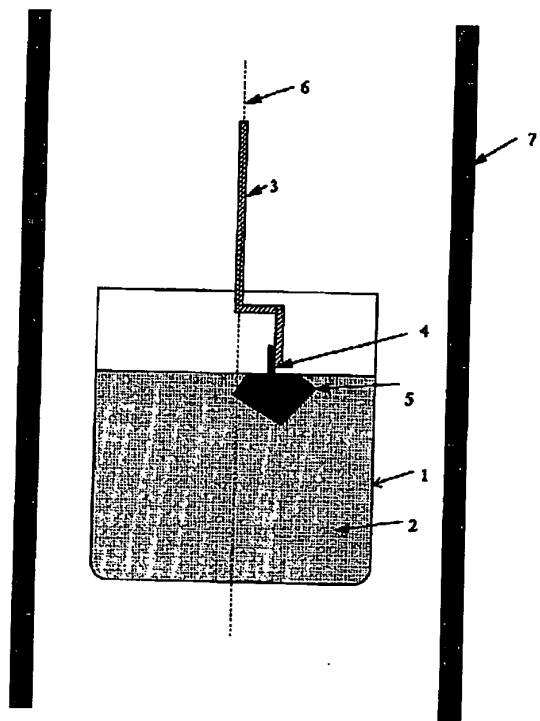
(74) 代理人 弁理士 大場 充

(54) 【発明の名称】 酸化物単結晶およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 従来の粘性の高い融液からフラックス法で育成される結晶で見られるボイドやホッパーグロース等の結晶欠陥の発生する問題を解決すべくなされたものであり、高品質な結晶を安定に製造し、大型で良質な結晶を提供する。

【構成】 高温溶液トップシーディング法やカイロポーラス法等の坩堝内の融液から種結晶を起点として単結晶を製造する酸化物単結晶の製造方法において、前記種結晶の回転軌跡を坩堝の中心軸と一致させず、同心円状とすることにより、結晶自身が融液の攪拌を行いながら結晶成長する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高温溶液トップシーディング法やカイロポーラス法等の坩堝内の融液から種結晶を起点として単結晶を製造する酸化物単結晶の製造方法において、前記種結晶の回転軌跡を坩堝の中心軸と一致させず、同心円状とすることにより、結晶自身が融液の攪拌を行いながら結晶成長することを特徴とする酸化物単結晶の製造方法。

【請求項2】 高温溶液トップシーディング法やカイロポーラス法等の坩堝内の融液から種結晶を起点として単結晶を製造する酸化物単結晶の製造方法において、前記種結晶下部に融液の攪拌用の治具を付けることにより、結晶成長と同時に融液の攪拌を行いながら結晶育成することを特徴とする酸化物単結晶の製造方法。

【請求項3】 前記攪拌用の治具が融液と反応しない純白金および白金を含む貴金属からなることを特徴とする請求項2に記載の酸化物単結晶の製造方法。

【請求項4】 結晶成長時における融液の粘性が100 mPa・Sより大きいことを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の酸化物単結晶の製造方法。

【請求項5】 高温溶液トップシーディング法やカイロポーラス法等の坩堝内の融液から種結晶を起点として単結晶を製造する場合に、前記種結晶の回転軌跡を坩堝の中心軸と一致させず、同心円状とする製造方法により製造された酸化物単結晶。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高温溶液トップシーディング法やカイロポーラス法によって坩堝内の融液に対して種結晶を起点として単結晶を製造する酸化物単結晶の製造方法に関するものであり、特に、粘性の高い融液を用いるフラックス法から成長させる酸化物単結晶の製造方法とそれにより製造された高品質単結晶に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】酸化物単結晶は電子デバイスあるいは光デバイスの機能材料として幅広く用いられている。その製造方法は単結晶により異なり、融液からの直接引き上げ法によるチョクラスキー法や、ブリッジマン法、フラックス法等がその代表例として知られている。特に、光デバイスには重要な材料である非線形光学単結晶はフラックス法で育成されるものが少なくない。例えば、フラックス法により育成される結晶としては磷酸カリウムを含むフラックスを用いて育成される $\text{KTiOPO}_4$  (KTP) 結晶や $\text{Na}_2\text{O}$ や $\text{B}_2\text{O}_3$ 含むフラックスを用いて育成される $\beta\text{BaB}_2\text{O}_4$  (BBO) 単結晶、 $\text{B}_2\text{O}_3$ を含むフラックスを用いて育成される $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO) 単結晶 (三ホウ酸リチウム単結晶) などがある。フラックス法による結晶育成方法として従来から、主には次の4つの方法が用いられている。

【0003】第一の方法は融液全体を徐冷して数ミリ角の結晶を坩堝の底に析出させる方法であり、第二の方法は育成する結晶と同質の種結晶を融液の中央付近に沈め、この融液内の種結晶に結晶を成長させる方法でいわゆるホールデン法と呼ばれるものであり、第三の方法は育成する結晶と同質の種結晶を融液の表面につけ融液温度を徐冷して、融液表面下に結晶を育成する方法でいわゆるカイロポーラス法と呼ばれる方法であり、第四の方法は、育成する結晶と同質の種結晶を融液の表面につけ、融液温度を徐冷すると共に結晶をゆっくりと引き上げながら融液表面下に結晶を育成する方法で、いわゆるTSSG法と呼ばれるものである。

【0004】カイロポーラス法やTSSG法等のフラックス法では融液の結晶化が融液中の界面でフラックスからの結晶成分の析出として行われる。このため、結晶の形状に大きな違いが見られ、チョクラスキー法では通常、円筒状であるものが、カイロポーラス法やTSSG法などのフラックス法による育成結晶では成長容易面に囲まれた角柱形等の非常に特色ある形に結晶が成長する。例えば磷酸カリウムをフラックスに用いてb軸方位に育成したKTP結晶の外観は図3に示したようになる。また、この外観は同結晶の同軸方位に育成した結晶でもフラックスによりその外観形状は異なることが報告されている (人工鉱物学会予稿集、1990年第9項)。また、軸方位が異なれば結晶形状もまた異なることが一般に報告されている (Journal of Crystal growth 1991年、第697頁)。カイロポーラス法やTSSG法により結晶を育成する際、温度をゆっくりと降下させながら、融液表面近傍につけた種結晶を坩堝中心軸と一致する回転軸中心に回転させながら結晶育成することが通常行われてきた (特開平6-1690、及び、Journal of Crystal growth第84巻、1987年、403~408頁)。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来のフラックス法による結晶育成において融液の粘性が50 mPa・Sよりも大きい場合には、育成した結晶中にフラックス成分が取り込まれたり、融液の攪拌が不十分であると育成された結晶への結晶成分の供給が不足するため結晶成長が遅く融液温度の低下割合を大きくしなければならぬなどの問題が生じている。融液粘性を下げるためにWやCl等を含むフラックス成分を追加することはKTP結晶育成において効果が認められている。しかしながら、そのようなフラックス成分の添加による粘性の低減には限界があり、また、フラックス成分が結晶内に取り込まれ、これが光吸収や光損傷閾値の低下などの新たな問題を引き起こすことがある。

【0006】特に、粘性が500 mPa・S程度と大きいLBO結晶の場合には、元素添加による粘性の低減効果だけでは、高品質で大口径な結晶育成には不十分であ

った。通常、結晶が1cm角程度に成長してくるとデンドライトやホッパグロースの結晶欠陥が発生し、その部分では結晶の白濁が見られる。また、特にLBO結晶育成はその相図からフラックスからの徐冷による析出のみにより育成されるので成長速度が遅く、さらに融液粘性が高いため透明で良質な大口径結晶が得られにくかった。

【0007】特に、LBO単結晶の非線形光学定数はBBO、KTP結晶よりも小さいものの、短波長域まで透明であり、位相整合が可能であること、他の結晶に比べてレーザー損傷閾値が大きいことから、大出力のレーザー光と組み合わせてSHG、OPO素子として使われる事が多い(特開平3-46638、4-67131号公報参照)。しかし実際には、ボイドやデンドライト、ホッパグロースなどの結晶欠陥により使用できる結晶部分は限られるため、安定に高歩留りで結晶を製造することができず、高品質の結晶は非常に高価であった。また、他の元素をフラックスに添加すると、そのような成分は不純物として結晶中に取り込まれ、これがレーザー損傷閾値を低下させるため、レーザー損傷強度が高いという特色を生かしきれなかった。

【0008】そこで本発明の目的は、上述した如き従来の粘性の高い融液からフラックス法で育成される結晶で見られるボイドやホッパグロース等の結晶欠陥の発生する問題を解決すべくなされたものであり、高品質な結晶を安定に製造し、大型で良質な結晶を提供することを目的としたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】第一の発明の酸化物単結晶の製造方法は、高温溶液トップシーディング法やカイロポーラス法によって坩堝内の融液に対して種結晶を起点として単結晶を製造する酸化物単結晶の製造方法において、前記種結晶の回転軌跡を坩堝の中心軸と一致させず、同心円状とすることにより、結晶自身が融液の攪拌を行いながら結晶成長することを特徴とする酸化物単結晶の製造方法を提供するものである。

【0010】ここで、種結晶の回転方法について詳述する。通常単結晶の育成を行う場合には、坩堝の中心に回転軸を設け、この軸を中心として種結晶を回転させている。この場合は、種結晶の中心は回転軸の中心とほぼ同一になっているため、融液の攪拌が起こりにくい。そのため、種結晶の周りに新しい融液があまり攪拌してこないために単結晶の成長は遅い。これに対し、本発明の製造方法では実施例で詳述するが、図1に示したように種結晶の回転軌跡を坩堝の中心軸と一致させず、同心円状とする、つまり種結晶の中心の回転軌跡を同心円状とすることにより、種結晶自体が溶液の攪拌を行うことができるので、単結晶の成長速度が大きくなる。

【0011】また、第2の発明の酸化物単結晶の製造方法は、高温溶液トップシーディング法やカイロポーラス

法によって坩堝内の融液に対して種結晶を起点として単結晶を製造する酸化物単結晶の製造方法において、前記種結晶下部に融液の攪拌用の治具を付けることにより、結晶成長と同時に融液の攪拌を行いながら結晶育成することを特徴とする酸化物単結晶の製造方法を提供するものである。さらにこれらの製造方法を用いることにより大型で耐レーザーダメージに強く光透過特性に優れたことを特徴とする三ホウ酸リチウム単結晶を提供する。

【0012】本発明において融液攪拌用として付ける治具は、融液と反応しない貴金属であればよいが、好ましくは坩堝やシードホルダーと同じ材質である白金や白金を含む貴金属が望ましい。

【0013】本発明を適用するとその効果が著しいのは、融液の粘性が100mPa・Sより大きな場合である。例えば、粘性が100mPa・Sから300mPa・S程度の場合には、種結晶の回転軌跡を坩堝の中心軸と一致させず同心円状とすることにより結晶自身が融液の攪拌を行うので良質な結晶育成が可能になる。融液粘性がより大きな場合には、さらに、種結晶下部に融液の攪拌用の治具を付けることにより、結晶成長と同時に融液の攪拌を行いながら結晶育成することでより大きな効果が得られる。もちろん融液粘性が100mPa・Sより小さな場合にもその効果はあるが、わずかであり、本発明による種結晶治具等の改造費用や装置の制約などを考えると適用する必要性はあまりない。

【0014】本発明は、カイロポーラス法やTSSG法等のフラックス法で育成される結晶で融液粘性が大きな結晶に適用するとその効果が著しいが、特に融液粘性が非常に大きく、しかもフラックスからの不純物混入によるレーザー損傷閾値低下に敏感な三ホウ酸リチウム単結晶の育成に極めて有用である。本発明により、大型で、レーザーダメージに強く、光透過性に優れた三ホウ酸リチウム単結晶を提供することが実現できる。

【0015】

【実施例】以下、実施例によって本発明をより詳細に説明する。

(実施例1) まず、本発明を用いて融液粘性が約560mPa・Sと大きなLBO結晶を育成した。純度5Nの $B_2O_3$ 粉末と純度4Nの $Li_2CO_3$ 1700gを混合して混合粉体を準備する。次に、図1に示す直径100mm、深さ100mmの約905℃に加熱された白金坩堝1内に投入し融液2を作成した。融液2を約905℃で約1日保持し、十分均質化した。育成に先立って、融液2を白金パドル(図示せず)で攪拌し、融液2を均質化するとともに、加熱中に生成した泡を取り除いた。その泡の量は融液の組成と融液の冷却速度による。攪拌温度は融液の飽和温度よりも約50℃高い温度で行った。育成に用いた炉は5ゾーンにヒーターを分割した炉で、この炉は非常に均一な温度分布を実現できるとともに、微妙な温度分布の調整も可能である。炉の温度分布は2℃/

cmとした。

【0016】この攪拌を約24時間行った後、結晶成長温度の約855℃にゆっくりと下げ、その温度で種結晶4を融液に接触させた。用いた種結晶4は主軸を<001>軸とするもので、4mm×4mm×10mm長の大きさのものである。種結晶4の回転軌跡は坩堝の中心軸6から約0.5cm〜2.5cmずれているように、クランク型に変形させたシードホルダー3を用いた。この回転中心軸を10rpm程度のゆっくりした速度で回転させ、結晶5は坩堝内において常に一定位置にはないよう10にした。種結晶4は所定の時間間隔で時計方向と反時計方向回転させた。さらに、融液温度を0.3℃/日程度の速度で徐冷しながら約7日間で30×33×25mmの大きさの結晶5を成長させた。また、育成は雰囲気を用いたLB0結晶の分解を防止するため乾燥させた窒素ガスを流しながら行った。このようにして得られた単結晶は透明でボイドやホッパーグロース等の欠陥のない良質のものであった。

【0017】（実施例2）実施例1と同様の手法により純度5NのB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末と純度4NのLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>1700gを用いて、図2に示す直径100mm、深さ100mmの白金坩堝1内に融液2を作成した。融液2を約905℃で約1日保持し、十分均質化した。育成に先立って、融液を白金パドル（図示せず）で攪拌し、融液2を均質化するとともに、加熱中に生成した泡を取り除いた。攪拌温度は融液の飽和温度よりも約50℃高い温度で行った。育成に用いた炉は5ゾーンにヒーターを分割した炉である。炉の温度分布は2℃/cmとした。

【0018】この攪拌を約24時間行った後、結晶成長温度の約855℃にゆっくりと下げ、その温度で種結晶4を融液に接触させた。用いた種結晶4は主軸を<001>軸とするもので、4mm×4mm×10mm長の大きさのものである。図2に示すように、白金から成る攪拌用治具8をシードホルダー3にとりつけ、結晶5の下部を育成しながら攪拌できるようにした。攪拌用の白金治具8は図に示した板状以外にプロペラ状でもあってもよく、また、回転軸に対して図のように直角のものや、それ以外に回転軸に対して90°から傾けてより融液の攪拌効果を上げるものなど種々のものが用いられるが、基本的には結晶5の下部の融液2を積極的に攪拌する効果を持つものである。このシードホルダー3を10rpm程度のゆっくりした速度で回転させた。種結晶は所定の時間間隔で時計方向と反時計方向に回転させた。さらに、融液温度を0.3℃/日程度の速度で徐冷しながら約7日間で40×43×25mmの大きさの結晶5を成長させた。実施例1と比べると同じ速度で冷却しても、実施例2ではより積極的な攪拌により結晶5への結晶成分の供給が十分であるため結晶化速度が大きくなる効果がある。本方法により得られた単結晶も透明でボイドやホッパーグロース等の欠陥のない良質のものであった。

【0019】（比較例1）実施例1及び2で用いたのと同じ炉1を用い、同様な融液を準備した。融液を約905℃で約1日保持し、十分均質化した後、融液を白金パドルで攪拌し、融液を均質化するとともに、加熱中に生成した泡を取り除いた。攪拌温度は905℃である。炉の温度分布は2℃/cmとした。この攪拌を約24時間行った後、結晶成長温度の約855℃にゆっくりと下げ、その温度で種結晶を融液に接触させた。用いた種結晶は主軸を<001>軸とするもので、4mm×4mm×10mm長の大きさのものである。通常のカイロポーラス法やトップシーディング法と同じように、種結晶の回転軸は坩堝の中心軸と一致させた。種結晶を10rpm程度のゆっくりした速度で回転させた。種結晶は所定の時間間隔で時計方向と反時計方向回転させた。さらに、融液温度を0.3℃/日程度の速度で徐冷しながら約7日間で25×28×20mmの大きさの結晶を成長させた。実施例1や2と比べると、同じ速度で冷却しても攪拌が不十分であるため結晶への結晶成分の供給が不十分で結晶化速度が小さく、また、単結晶の成長容易面にはホッパーグロース等の白濁したマクロな結晶欠陥が取り込まれていた。

【0020】（実施例3）実施例1及び2で育成されたLB0単結晶からX軸、Y軸、Z軸と垂直となる面を有するように10mm角の大きさの試料を作製した。次に、切断された各面をメカノケミカル研磨により鏡面に仕上げた。次いで、作製した試料の分光特性、屈折率均一性、不純物、散乱因子について行った。分光特性は分光計330（日立製作所製）を用い波長0.3〜3.5μm領域における光透過率を測定した。散乱は結晶中にHe-Neレーザーを入射して観察した。屈折率分布はキャノン製ZYGO MARK 4を用いてフィゾー位相干渉法により測定した。不純物分析はICP原子吸光法により測定した。評価した結果により育成された結晶の光学特性は良好であることが確認された。

【0021】更に、次の方法でレーザー損傷閾値を測定した。波長1.064μmの縦横シングルモードQスイッチNd<sup>3+</sup>:YAGレーザーの出力（100mJ/パルス、パルス幅30ns）をアンプリファイアー1、2で約500mJ/パルスに増幅した後、λ/2板で円偏光に変えさらに偏光子により所定の水平偏光に変える。これを焦点距離10cmのレンズで試料に集光し、1ショットのレーザー照射毎に試料へのレーザー入射位置を変えてロングパルスでのレーザー損傷測定を行なった。試料に損傷が発生すると誘電破壊によりプラズマが発生するので、このプラズマ発生の有無を観察し、その時の入射レーザー強度をバイプラナ光電管で測定し、レーザー損傷閾値を求めた。従来の報告では波長1.064μm、パルス幅1.3nsでダメージ閾値は24.6J/cm<sup>2</sup>と言われていたが、本発明で評価した三ホウ酸リチウム単結晶のなかでも良質なものでは49J/cm<sup>2</sup>と

7

従来値の約2倍も大きく、レーザーダメージに強いとされる高品質合成石英よりも高い値を示す結果が得られた。

#### 【0022】

【発明の効果】本発明により、粘性の高い融液からフラックス法で育成される結晶で見られるボイドやホッパーグロース等の結晶欠陥のない高品質な結晶を安定に製造し、大型で良質な結晶を提供することができる。

【0023】さらに、融液粘性が500mPa・S以上と大きな三ホウ酸リチウム単結晶の製造においても、大型でレーザーダメージ閾値が従来報告値よりも大きな良質結晶を供給することができる。また、この良質の大型単結晶を用いることで大出力のSHGやOPO等の波長変換素子に実現できる。

#### 【図面の簡単な説明】

\* 【図1】本発明に係る単結晶の育成装置を示す構成図である。

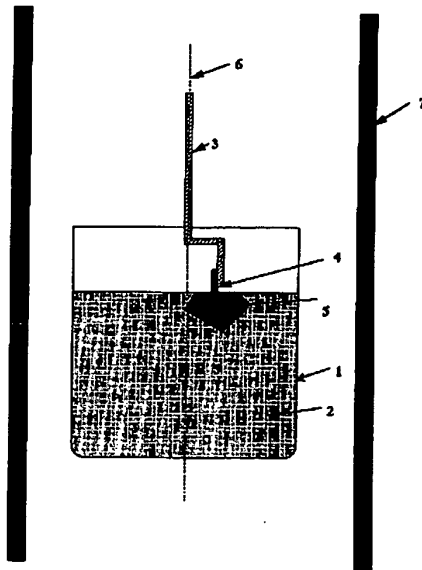
【図2】本発明の第2の発明に係る単結晶の育成装置を示す構成図である。

【図3】フラックス法により育成されるKTP単結晶の外観図である。

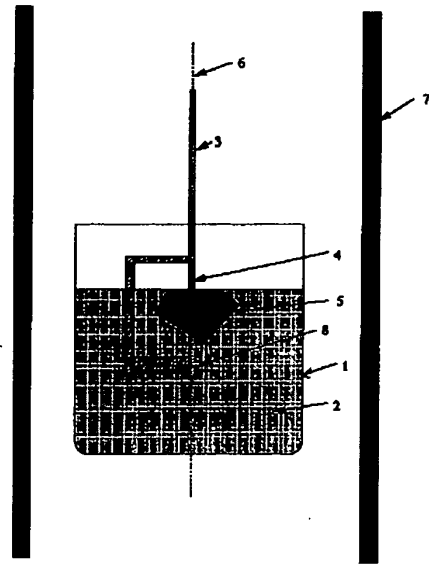
#### 【符号の説明】

- 1 白金坩堝
- 2 融液
- 3 シードホルダー
- 4 種結晶
- 5 結晶
- 6 坩堝中心軸
- 7 ヒーター
- 8 攪拌用治具

【図1】



【図2】



【図3】

